

# Um Modelo para Formação e Difusão do gel formado pela Reação Álcali-sílica no Concreto

**Fábio A. N. Balbo,**      **Guilherme A. Pianezzer,**  
Programa de Pós-graduação em Méodos Numéricos em Engenharia  
81531-990, Curitiba, PR  
E-mail: andrebalbo@gmail.com,    guilherme.pianezzer@hotmail.com,

**Liliana M. Gramani,**      **Eloy Kavisky,**  
UFPR - Universidade Federal do Paraná  
81531-990, Curitiba, PR  
E-mail: l.gramani@gmail.com,    eloy.dhs@ufpr.edu.br,

**Marcelo R. Teixeira**  
UFPA - Campus Tucuruí  
868464-000 Tucuruí, PA  
E-mail: marcelorassyteixeira@gmail.com

13 de Janeiro de 2014

**Resumo:** *Este trabalho apresenta um modelo criado para a representação da evolução da reação álcali-sílica (RAS) presente em muitas construções que estão sujeitas a umidade excessiva. O modelo é composto por duas etapas. Na primeira etapa são estudadas as reações químicas que dão origem ao gel deletério proveniente da RAS. A análise destas reações, por meio da cinética química, origina um sistema de equações diferenciais ordinárias que é resolvido afim de obter a quantidade de gel gerada a medida que o tempo passa. Na segunda etapa é criado um modelo de difusão para o gel, formado na primeira etapa, na região de transição entre agregado e argamassa. O modelo de difusão é resolvido numericamente por meio do Método de Diferenças Finitas. Como resultado obtém-se a distribuição da concentração de gel depois de um longo período de tempo em um elemento de volume representativo do concreto.*

**Palavras-chave:** *Reação álcali-sílica, Concreto, Equações de difusão*

## 1 Introdução

Desde 1940 muitos estudiosos vêm dedicando suas pesquisas ao estudo de uma patologia do concreto chamada reação álcali-agregado [7, 5, 6, 11, 4]. A reação álcali-agregado é uma reação que pode vir a danificar o concreto fazendo com que o mesmo tenha sua resistência diminuída. Dentre as reações álcali-agregado, a mais conhecida e também mais comum é a reação álcali-sílica. Esta ocorre quando no concreto existe agregado reativo, juntamente com a disponibilidade de álcalis provenientes do cimento Portland e também um alto grau de umidade. A umidade torna os álcalis e hidroxilas disponíveis para quebrar as ligações do tipo siloxano e silanol que estão presentes no agregado reativo. Com a quebra inicia-se a formação de um gel que absorve água e expande.

Enquanto existir espaço na região porosa próxima ao agregado (região de transição) para acomodar o gel, não ocorrerá fissuras. A partir do momento que este espaço torna-se insuficiente, a tensão aumenta e inicia-se a fissuração do concreto.

Muitos trabalhos tem sido feitos no sentido de criar modelos que tenham como resultado a expansão causada pela reação álcali-silica [1, 13, 2, 10, 3]. Os modelos criados associam a expansão devida aos seguintes fatores: umidade, concentração de álcalis, reatividade do agregado e temperatura. Alguns modelos contemplam todos os fatores e outros apenas alguns deles. Entretanto, apesar dos diversos modelos criados não existe um modelo completo capaz de prever a expansão em termos dos fatores citados acima.

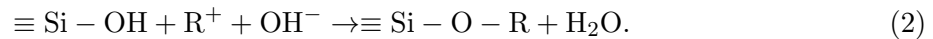
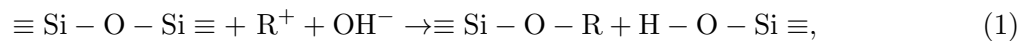
Este trabalho trata-se da proposta de um modelo para representar a formação e difusão do gel formado pela reação álcali-silica no concreto. Primeiramente é criado um modelo utilizando a cinética das reações químicas. Este modelo inicial é formado por equações obtidas da reação álcali-silica, onde é considerada como uma reação de pseudo-primeira ordem, neste caso dependendo da quantidade de sílica disponível. Essas equações permitem obter a quantidade de gel formado ao longo do tempo. A segunda fase é o modelo de difusão para o transporte do gel na região porosa próxima ao agregado. O modelo de difusão leva em conta a concentração de gel formada ao longo do tempo obtido na primeira fase. Como resultado obtém-se um mapa da distribuição do gel em um elemento de volume representativo do concreto. O modelo proposto encontra-se na seção seguinte.

## 2 Modelo Proposto

Este modelo proposto foi criado em duas fases. Na primeira fase é criada uma função para determinar a quantidade de gel formado com a quebra das ligações siloxano. A segunda fase constitui de um modelo difusivo, levando em consideração a quantidade de gel formado na primeira fase.

### 2.1 Fase I - Formação do Gel

A formação do gel é baseada em duas reações principais que são descritas pelas equações:



Partindo dessas equações, observa-se que o gel ( $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{R}$ ) é formado nas duas fases da reação. Desta maneira, utilizando os princípios da cinética química, pode-se escrever as seguintes equações:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}][\text{B}]_0[\text{C}]_0 \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{sil}}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{B}]_0[\text{C}]_0 - k_2[\text{X}_{\text{sil}}][\text{B}]_0[\text{C}]_0 \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{X}_{\text{gel}}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{B}]_0[\text{C}]_0 + k_2[\text{X}_{\text{sil}}][\text{B}]_0[\text{C}]_0 \quad (5)$$

onde  $[\text{A}]$  é a concentração de sílica ( $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ),  $[\text{B}]_0$  é a concentração de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ),  $[\text{C}]_0$  é a concentração de álcalis (sódio ou potássio),  $[\text{X}_{\text{gel}}]$  é a concentração de gel formada,  $[\text{X}_{\text{sil}}]$  é a concentração de silanol ( $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ) formado,  $k_1$  e  $k_2$  são constantes de velocidade.

Neste modelo deveria ser considerado as taxas de variação para os íons hidroxila e também para os álcalis. Entretanto a existência de ambos é uma condição necessária para que a reação ocorra. Logo, por hipótese para este modelo, considera-se as respectivas concentrações como constantes ao longo do tempo, o que caracteriza essa reação como uma reação de pseudoprimeira ordem, da mesma maneira como é considerado no trabalho de Kurtis et al. [8]. Observe que esta é uma simplificação proposta para o modelo, uma vez que trabalhar com reações de terceira ordem tornaria o modelo excessivamente complexo.

A equação (3) retrata que a velocidade com que a sílica é consumida é proporcional ao produto das concentrações de íons hidroxila, álcalis e sílica presentes em um instante de tempo  $t$ .

Na equação (4), pode-se observar que a concentração de silanol ao longo do tempo é proporcional a sua formação na primeira etapa da reação química (1) e pelo consumo na segunda etapa (2).

Na formação do gel, representado pela equação (5), observa-se que o gel é formado nas duas etapas da reação química.

Como as quantidade  $B$  (íons hidroxila) e  $C$  (álcalis) foram considerados constantes ao longo do tempo, obtém-se um sistema de equações diferenciais de primeira ordem:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [A] \\ [X_{\text{sil}}] \\ [X_{\text{gel}}] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\alpha & 0 & 0 \\ \alpha & -\beta & 0 \\ \alpha & \beta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [A] \\ [X_{\text{sil}}] \\ [X_{\text{gel}}] \end{bmatrix} \quad (6)$$

onde  $\alpha = k_1[B]_0[C]_0$  e  $\beta = k_2[B]_0[C]_0$  para simplificação. As condições iniciais para o problema são:  $[A](0) = A_0$ , ou seja, a quantidade inicial de sílica disponível no início da reação é dada por  $A_0$ . Sendo o agregado reativo este possui uma quantidade inicial de ligações do tipo silanol, ou seja, a concentração de silanol inicial é  $[X_{\text{sil}}](0) = X_0$ . A concentração inicial de gel é igual a zero, ou seja,  $[X_{\text{gel}}](0) = 0$ .

Resolvendo o sistema acima utilizando autovalores e autovetores, encontra-se os autovalores para a matriz associada ao sistema:  $\lambda_1 = -\alpha$ ,  $\lambda_2 = -\beta$  e  $\lambda_3 = 0$ , associado aos autovetores  $v_1 = [(\beta - \alpha)/\alpha, 1, (\alpha - 2\beta)/\alpha]'$ ,  $v_2 = [0, -1, 1]'$  e  $v_3 = [0, 0, 1]'$  que fornecem a solução para o sistema:

$$[A](t) = A_0 e^{-\alpha t} \quad (7)$$

$$[X_{\text{sil}}](t) = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}) + X_0 e^{-\beta t} \quad (8)$$

$$[X_{\text{gel}}](t) = A_0 \left[ 2 + \frac{1}{k_2 - k_1} [(k_1 - 2k_2)e^{-\alpha t} + k_1 e^{-\beta t}] \right] + X_0 (1 - e^{-\beta t}) \quad (9)$$

Observe que neste modelo criado foi considerado apenas uma quebra da ligação siloxano. As outras não foram consideradas, embora ocorram também.

As constantes de proporcionalidade devem ser determinadas a partir de dados obtidos experimentalmente. Neste trabalho as constantes foram obtidas utilizando-se os resultados experimentais fornecidos no trabalho de Larive [9]. Os valores obtidos são:  $k_1 = 0,1$  e  $k_2 = 0,2$  para uma temperatura média de  $38^\circ \text{C}$ .

No gráfico 1 observa-se que a concentração de gel é uma curva crescente que se aproxima de  $2A_0 + X_0$ . Isto se justifica pelo fato de que o consumo de íons é proporcional ao consumo de sílica, ou seja, na proporção de 1:1. Com a concentração inicial de silanol, completa-se a concentração final de gel que é de  $2A_0 + X_0$ .

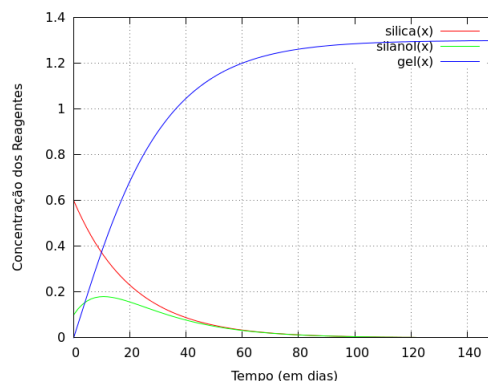


Figura 1: Representação gráfica das funções para formação do gel e consumo da sílica e silanol

## 2.2 Fase II - Difusão do gel

A modelagem para a difusão do gel na matriz de concreto é feita a um nível mesoscópico, ou seja, o processo difusivo será considerado no agregado graúdo e na região de transição próxima ao agregado. Serão considerados dois modelos distintos, uma vez que o agregado pode se localizar em uma região que esteja com os poros contendo água e outro onde os poros estão sujeitos apenas a um gradiente de umidade.

No primeiro caso, como a quantidade de água é abundante será considerado apenas o processo difusivo do gel em uma matriz porosa contendo líquido no interior dos seus poros.

Considerando um meio onde há uma mistura binária de duas espécies A (gel) e B (matriz porosa contendo água no interior dos poros), no qual a aproximação de um meio estacionário se aplica, ou seja, a transferência de massa ocorre apenas por difusão, onde a advecção é considerada desprezível, obtém-se a equação

$$\nabla(\rho D_{AB} \nabla G) + \dot{n}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (10)$$

onde  $G$  é a fração mássica da espécie A (gel),  $D_{AB}$  é difusividade mássica binária em  $m^2/s$ ,  $\rho_A$  é a massa específica da espécie A (gel) em  $kg/m^3$ ,  $\rho$  é a massa específica,  $kg/m^3$ ,  $\dot{n}_A$  é a taxa mássica de aumento da espécie A por unidade de volume devido a reações químicas em  $kg/(s \cdot m^3)$ .

A equação acima pode ser resolvida para fornecer a distribuição de concentrações da espécie A.

Neste modelo, a espécie A será o gel formado pela reação química. Como o meio por onde o gel se difunde é poroso, pode-se alterar a equação de difusão acima para

$$\nabla \left( \rho D_{AB} \frac{\epsilon_p}{\tau} \nabla G \right) + \dot{n}_A = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (11)$$

onde

$\epsilon_p$  é a porosidade da partícula - adimensional;

$\tau$  é a tortuosidade - adimensional;

A taxa mássica de aumento da espécie A,  $\dot{n}_A$  neste caso será dado pela quantidade de gel produzida na primeira etapa do modelo, ou seja:

$$n_A = [X_{gel}](t) = A_0 \left[ 2 + \frac{1}{k_2 - k_1} [(k_1 - 2k_2)e^{-\alpha t} + k_1 e^{-\beta t}] \right] + X_0(1 - e^{-\beta t}) \quad (12)$$

No segundo caso, a região de transição assim como o agregado estarão sujeitos a umidade. Neste caso será considerado um modelo difusivo para a água na região. A equação é semelhante a equação de difusão do gel, com a diferença que não ocorre formação ou perda de água:

$$\nabla \left( \rho D_{AB} \frac{\epsilon_p}{\tau} \nabla H \right) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \quad (13)$$

onde  $H$  é a concentração de água na matriz porosa.

A reação química ocorre quando tem-se umidade alta em torno do agregado (supondo que o agregado é reativo e há íons alcalinos disponíveis). Como citado anteriormente, a reação ocorre quando os níveis de umidade estão acima de 80%. Sendo assim, a equação anterior dará a concentração de água na região ao longo do tempo. Dependendo da quantidade de água disponível ocorrerá a formação e difusão do gel. Este segundo processo difusivo será tratado com a equação (11).

A forma do agregado em ambos os casos serão considerados como elípticos e obtidos a partir de uma curva granométrica no trabalho de Pianezzer [12].

Para resolver estes modelos numericamente, as equações são discretizadas em seu domínio pelo método das diferenças finitas.

Como resposta final tem-se a concentração de gel na região mesoscópica considerada. Essa concentração poderá ser utilizada para estipular a tensão e deformação associadas ao processo químico.

### 2.3 Resultados preliminares

A equação (11) foi discretizada pelo Método das Diferenças Finitas explícito para duas dimensões. Considerando que  $\rho_A = \rho G$  obteve-se a seguinte discretização:

$$\frac{G_{i,j}^{n+1} - G_{i,j}^n}{\Delta t} = D_{AB} \frac{\epsilon_p}{\tau} \left[ \frac{G_{i+1,j}^n - 2G_{i,j}^n + G_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{G_{i,j+1}^n - 2G_{i,j}^n + G_{i,j-1}^n}{(\Delta y)^2} \right] + \frac{n_{a,i,j}^{n+1} - n_{a,i,j}^n}{\rho \Delta t} \quad (14)$$

onde,

$$\frac{\partial G}{\partial t} \approx \frac{G_{i,j}^{n+1} - G_{i,j}^n}{\Delta t}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \approx \frac{G_{i+1,j}^n - 2G_{i,j}^n + G_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \approx \frac{G_{i,j+1}^n - 2G_{i,j}^n + G_{i,j-1}^n}{(\Delta y)^2}. \quad (15)$$

Fazendo  $s_x = \frac{D_{AB}\epsilon_p\Delta t}{\tau(\Delta x)^2}$  e  $s_y = \frac{D_{AB}\epsilon_p\Delta t}{\tau(\Delta y)^2}$ , tem-se

$$G_{i,j}^{n+1} = G_{i,j}^n + s_x[G_{i+1,j}^n - 2G_{i,j}^n + G_{i-1,j}^n] + s_y[G_{i,j+1}^n - 2G_{i,j}^n + G_{i,j-1}^n] + \frac{n_{a,i,j}^{n+1} - n_{a,i,j}^n}{\rho} \quad (16)$$

Resolvendo a equação (16) numericamente para um tempo de 10 anos, obtém-se os seguintes mapas de distribuição do gel.

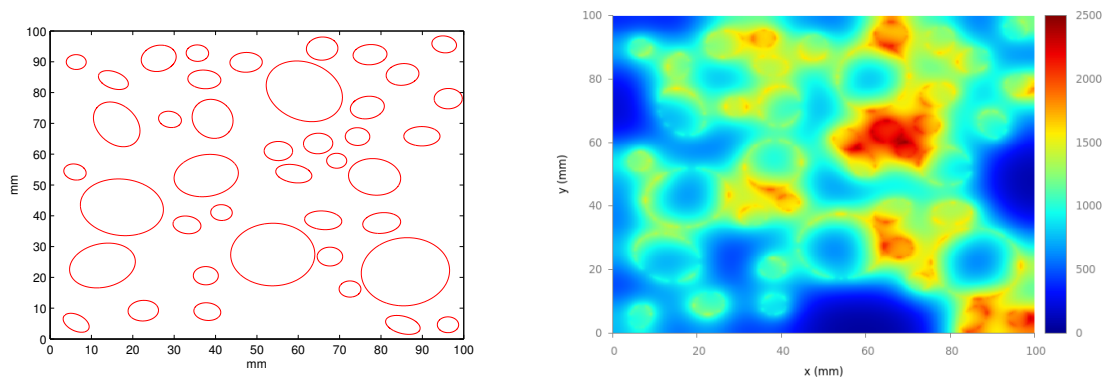


Figura 2: Acima o RVE com agregados elípticos com 30% de área e abaixo a distribuição da concentração de gel após 1 ano

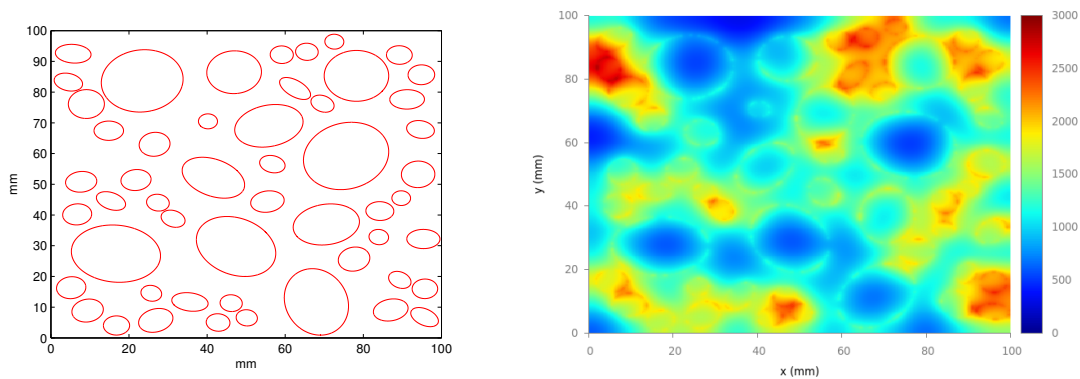


Figura 3: A esquerda o RVE com agregados elípticos com 40% de área e a direita a distribuição da concentração de gel após 1 ano

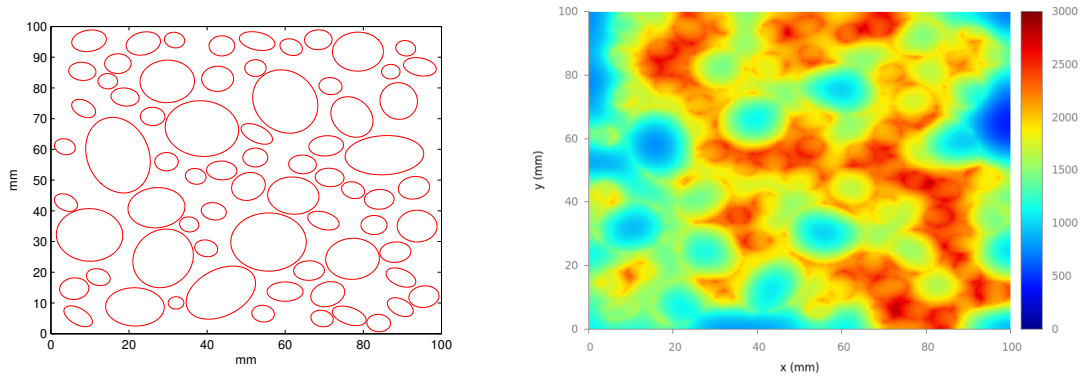


Figura 4: A esquerda o RVE com agregados elípticos com 50% de área e a direita a distribuição da concentração de gel após 1 ano

Estes resultados foram obtidos para a difusão apenas do gel formado na superfície do agregado, levando em consideração que a curva foi ajustada para a variação de volume obtida por Larive [9] com a temperatura constante de 38 graus Celsius.

As constantes de difusão para o gel foram  $D_{AB} = 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s na argamassa e  $D_{AB} = 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s no agregado, uma vez que não há resultados experimentais para esse tipo de difusão. O coeficiente de difusão do gel no agregado é menor que o coeficiente de difusão na argamassa, uma vez que a porosidade é maior na região de transição agregado/argamassa. A difusão de água foi considerado como constante, pois após um pequeno período de tempo a concentração de água no elemento representativo de volume tornou-se homogênea.

Nos gráficos 2, 3 e 4 pode-se observar que a concentração de gel é maior na região próxima aos agregados maiores, onde existem agregados menores próximos. Uma vez que este trabalho encontra-se em fase de desenvolvimento, não foram considerados resultados experimentais para a validação do modelo. A próxima etapa deste trabalho será a realização de experimentos afim de validar ou realizar alterações no modelo existente.

### 3 Conclusão

Este trabalho apresenta um modelo para formação e difusão do gel em um elemento representativo de volume do concreto. Dados experimentais devem ser analisados afim de tornar este modelo representativo para a RAS. Esses resultados experimentais serão considerados na próxima etapa deste trabalho.

### Referências

- [1] Bazant, Z. P., Steffens, A., 2000. A mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research* 30 (3), 419–428.
- [2] Comby-Peiron, I., Bernard, F., Bouchard, P. O., Bay, F., Garcia-Diaz, E., 2009. Development and validation of a 3d computational tool to describe concrete behavior at mesoscale. application to the alkali-silica reaction. *Computational Material Science* 46 (4), 1163–1177.
- [3] Comi, C., Fedele, R., Perego, U., 2009. A chemo-thermo-damage model for the analysis of concrete dams affected by alkali-silica reaction. *Mechanics of Material* 41 (3), 210–230.
- [4] Dron, R., Brivot, F., 1992. Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. part 1: Concepts. *Cement and Concrete Research* 22 (5), 941 – 948.

- [5] Glasser, L., 1979. Osmotic pressure and the swelling of gels. *Cement and Concrete Research* 9 (4), 515 – 517.
- [6] Glasser, L. D., Kataoka, N., 1981. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. *Cement and Concrete Research* 11 (2), 191 – 196.
- [7] Hobbs, D. W., 1981. The alkali-silica reaction - a model for predicting expansion in mortar. *Magazine of Concrete Research* 33 (117), 208 – 220.
- [8] Kurtis, K. E., Collins, C. L., Monteiro, P. J. M., 2002. The surface chemistry of the alkali-silica reaction: a critical evaluation and x-ray microscopy. *Concret Science and Engineering* 4, 2 – 11.
- [9] Larive, C., 1997. Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques. Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.
- [10] Pan, J. W., Feng, Y. T., Wang, J. T., Sun, Q. C., Zhang, C. H., Owen, D. R. J., 2012. Modelling of alkali-silica reaction in concrete: a review. *Front. Struct. Civ. Eng* 6 (1), 1–18.
- [11] Pesavento, F., Gawin, D., Wyrzykowski, M., Schrefler, B. A., Simoni, L., 2012. Modeling alkali-silica reaction in non-isothermal, partially saturated cement based materials. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 225–228 (0), 95 – 115.
- [12] Pianezzer, G. A., 2013. Geração do elemento representativo do concreto com agregados graúdos no formato elíptico. Dissertação de mestrado, UFPR - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- [13] Suwito, A., Jin, W., Xi, Y., Meyer, C., 2002. A mathematical model for the pessimum effect of asr in concrete. *Concrete Science and Engineering* 4, 23–34.